碘催化吲哚衍生物与二芳基二碲醚芳碲化反应制备 3-芳碲基吲哚

陈锦杨* 胡 丽 汪海英 谭红绘

(长江师范学院化学化工学院 涪陵 408000)

摘要 在 20 mol% $K_2S_2O_8$ 存在下, 20 mol% I_2 催化吲哚衍生物与二芳基二碲醚反应, 高产率获得一系列 3-芳碲基吲哚化合物. 该反应对不同吲哚衍生物和二芳基二碲醚均具有较好的适用性. 此外, 该方法具有反应条件温和、产率高、原子经济性等优点, 为 3-芳碲基吲哚化合物的制备提供高效的途径.

关键词 碘催化碲化反应; 吲哚衍生物; 二芳基二碲醚; 3-芳碲基吲哚

Iodine-Catalyzed Telluration of Indole Derivatives with Diarylditellurides for Synthesis of 3-Aryltellurylindoles

Chen, Jinyang* Hu, Li Wang, haiying Tan, honghui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408000)

Abstract In the presence of 20 mol% $K_2S_2O_8$, a variety of 3-aryltellurylindoles were obtained in high yields via the telluration of indole derivatives with diarylditellurides catalyzed by 20 mol% I_2 . This process tolerates a wide spectrum of different indole derivatives and diarylditellurides. Other advantages include mild reaction conditions, high yields and atom economy, and an efficient route to 3-aryltellurylindoles is afforded.

Keywords iodine-catalyzed telluration; indole derivatives; diarylditellurides; 3-aryltellurylindoles

有机硫族化合物因其良好的生物活性^[1~3]、荧光特性^[4]及其在有机合成中的高立体、区域选择性^[5~7], 逐渐成为有机合成领域极具吸引力的合成目标分子. 最新研究表明, 有机硫族化合物作为溶剂或催化剂在有机合成方面具有良好的应用前景^[8~10], 其在绿色化学方面的应用也被广泛研究^[11,12]. 吲哚衍生物作为重要的杂环化合物在药物^[13]、天然产物分子^[14]以及功能材料^[15]等领域均具有广泛的用途. 由于有机硫族化合物良好的生物活性以及吲哚衍生物在药物、功能材料方面的广泛应用, 3-芳硫(硒、碲)吲哚衍生物的研究成为近年来有机硫族化合物中的研究热点^[16,17]. 一系列具有生物活性的 3-芳硫(硒、碲)吲哚衍生物被相继报道, 一些抗恶性细胞增生^[18]以及抗炎作用的药剂^[19]均具有 3-芳碲基吲哚基本构型, 3-芳硫(硒、碲)吲哚衍生物在其他领域的应用也正在被进一步研究^[20].

由于 3-芳硫(硒)基吲哚衍生物在医药领域具有巨大的潜在应用意义, 大量关于 3-芳硫(硒)吲哚衍生物合成

的方法被相继报道, 过渡金属^[21,22]或非金属^[23]催化下吲哚衍生物的有机硫族化反应是制备 3-芳硫(硒)吲哚衍生物的主要方法, 这类方法通常以吲哚衍生物作为反应底物, 以硫酚(硒酚)^[24]、二芳(烷)基二硫(硒)醚^[25]或硫粉(硒粉)^[26]作为有机硫(硒)化剂, 主要包括碱催化下吲哚 3-芳硫(硒)基化反应^[27]或微波^[28]促进下的芳硫(硒)基化反应. 另外, 邻炔基苯胺类化合物关环反应也是制备 3-芳硫(硒)基吲哚化合物的重要方法^[29], 但该方法使用对空气敏感且毒性较大的芳硫基卤代烃或芳硒基卤代烃作为有机硫(硒)化剂, 不符合绿色化学要求. 其他制备 3-芳硫(硒)基吲哚化合物的方法也相继被报道^[30], 但是这些方法均只适用 3-芳硫(硒)基吲哚化合物的制备, 对于 3-芳碲基吲哚化合物的制备报道甚少. 在强碱或过渡金属催化剂存在下, 碳-碲键容易发生断裂^[31,32], 可以快速在吲哚的 3 号位上引入任意取代基, 丰富了吲哚衍生物的种类, 对进一步探究吲哚衍生物在药物、农业及其他领域的应用提供了新的思路.

* Corresponding author. E-mail: chenjinyang@hnu.edu.cn

Received December 25, 2018; revised March 2, 2019; published online April 9, 2019.

Project supported by the Basic and Frontier Research Project of Chongqing City (No. Cstc2018jcyjAX0051).

重庆市基础前沿研究项目(No. Cstc2018jcyjAX0051)资助项目.

本文以 20 mol% I_2 作为催化剂, 在 20 mol% $K_2S_2O_8$ 存在下吲哚衍生物和二芳基二碲醚反应, 高产率地制备一系列 3-芳碲基吲哚化合物. 该反应具有反应条件温和、操作简便、原料廉价易得、底物适用范围广等优点, 为 3-芳碲基吲哚的制备提供了高效的途径.

1 结果与讨论

为了获得最优的反应条件, 以吲哚(**1a**, 0.2 mmol)与二苯基二碲醚(**2a**, 0.1 mmol)的反应作为模型反应, 系统考察催化剂用量、氧化剂及其用量、溶剂、反应时间和温度对反应的影响, 结果见表 1.

由表 1 可知, 催化剂用量对反应产率影响较大, 随着催化剂用量减少, 反应产率也相应降低. 但当催化剂用量为 20 mol% 时, 该反应仍能获得较高产率(Entry 2, 51%). 进一步降低催化剂用量, 反应产率急剧下降(Entry 3, 33%). 为了降低催化剂用量, 我们以 20 mol% I_2 作为催化剂, 将反应温度增加至 80 °C, 并延长反应时间至 12 h, 反应获得 62% 的产率(Entry 4). 继续提高反应温度或增加催化剂用量, 反应产率没有得到明显增加(Entry 5, 63%). 不同氧化剂及其用量对反应产率也具

有一定影响, 当以 $K_2S_2O_8$ (50 mol%) 作为氧化剂时, 反应产率高达 78%. 将氧化剂用量降低至 20 mol% 时, 反应产率没有明显下降(Entry 9, 77%), 因此选取 $K_2S_2O_8$ (20 mol%) 作为最佳氧化剂. 最后, 系统考察不同溶剂(THF、 CH_3CN 、DMF、1,4-dioxane、DMSO)对反应的影响. 结果显示, 当以 DMSO 作为反应溶剂时, 该反应获得最高产率(86%) (Entry 17), 可能是由于 DMSO 具有较好的溶解性和一定的氧化性. 且 0.5 equiv. 的二苯基二碲醚就能使反应有效进行, 符合原子经济性要求(Entry 18). 当反应在氮气氛围下进行, 反应产率略有下降(Entry 19, 81%), 说明空气也起到一定的氧化作用. 通过以上反应条件优化, 得到优化的反应条件为: 吲哚与二苯基二碲醚的摩尔比为 2/1, 催化剂 I_2 用量为 20 mol%, 氧化剂 $K_2S_2O_8$ 用量为 20 mol%, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 12 h (Entry 17). 在该最优化反应条件基础上, 系统考察各种吲哚衍生物和二芳基二碲醚的反应情况, 结果见表 2.

由表 2 可知, 该反应对不同吲哚衍生物和二芳基二碲醚均具有较好的适用性, 反应均以较高的产率获得相应的目标产物(72%~92%). 吲哚衍生物苯环上的取代

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	I_2 /mol%	Time/h	Temp./°C	Oxidants/mol%	Solvent	Yield ^b /%
1	50	8	60	None	THF	58
2	20	12	60	None	THF	51
3	10	16	60	None	THF	33
4	20	12	80	None	THF	62
5	50	14	100	None	THF	63
6	20	12	80	<i>m</i> -CPBA (50)	THF	65
7	20	12	80	$(NH_4)_2S_2O_8$ (50)	THF	70
8	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (50)	THF	78
9	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	THF	77
10	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (10)	THF	65
11	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	CH_3CN	64
12	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	DMF	81
13	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	Acetone	57
14	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	1,4-Dioxane	69
15	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	Ether	46
16	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	Toluene	52
17	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	DMSO	86
18 ^c	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	DMSO	86
19 ^d	20	12	80	$K_2S_2O_8$ (20)	DMSO	81

^a Reaction conditions: indole (0.2 mmol), diphenyl ditelluride (0.1 mmol), I_2 (mol%), oxidants (mol%), solvent (1.0 mL), air; ^b GC yields; ^c 0.2 mmol of diphenyl ditelluride was performed; ^d under nitrogen atmosphere.

表 2 不同吲哚衍生物与二芳基二碲醚的反应^a

Table 2 The reaction of various indole derivatives with diaryl ditellurides

Entry	R ¹	R ²	R ³	Ar	Product	Yield ^b /%
1	H	H	H	Ph	3a	86
2	5-Me	H	H	Ph	3b	84
3	7-Me	H	H	Ph	3c	88
4	5-OMe	H	H	Ph	3d	86
5	5-F	H	H	Ph	3e	91
6	5-Cl	H	H	Ph	3f	90
7	5-Br	H	H	Ph	3g	90
8	6-Cl	H	H	Ph	3h	89
9	5-CN	H	H	Ph	3i	78
10	5-NO ₂	H	H	Ph	3j	76
11	H	Me	H	Ph	3k	79
12	H	CO ₂ Et	H	Ph	3l	72
13	H	H	Me	Ph	3m	86
14	H	H	H	4-ClC ₆ H ₄	3n	92

^a Reaction conditions: indole (0.5 mmol), diaryl ditellurides (0.25 mmol), I₂ (20 mol%), K₂S₂O₈ (20 mol%), DMSO (2.0 mL), in air, 80 °C, 12 h. ^b Isolated yields.

基对反应影响不大, 不管给电子基(Me, OMe)还是拉电子基(F, Cl, Br, I), 反应均获得较高的产率(Entries 2~8, 84%~91%). 但当苯环上连有强拉电子基团(CN 或 NO₂)时, 反应产率略有降低(Entries 9 和 10, 76%和 78%). 同时, 吲哚衍生物苯环上取代基的位置对反应影响不大, 当苯环 5、6、7-位分别被取代基取代时, 反应均能获得较高的产率. 但当吲哚衍生物的 2-位连有取代基时, 反应产率较低, 可能是因为空间位阻的影响(Entries 11 和 12, 79%和 72%). 吲哚 1-位上的取代基对反应影响不大, 反应获得 86%的产率(Entry 13). 该最优化反应条件同样适用于吲哚与二(4-氯苯基)二碲醚的反应, 反应产率高达 92%(Entry 14).

通过控制实验对 I₂ 催化吲哚 3-芳碲化反应的可能机理进行研究(Scheme 1), 即在最优化条件下, 以 2 equiv. 的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)作为自由基捕获剂, 考察反应过程中是否存在自由基中间体. 实验结果显示, 在该反应条件下, 反应产率没有降低, 说明该反应过程中不涉及自由基中间体.

图式 1 研究反应机理控制实验

Scheme 1 Control experiment for mechanism study

根据上述控制实验结果以及已有文献报道^[33,34], 提

出了 I₂ 催化吲哚衍生物和二芳基二碲醚反应制备 3-芳碲基吲哚的可能机理, 如 Scheme 2 所示.

图式 2 碘催化吲哚衍生物碲化反应的可能机理

Scheme 2 Proposal mechanism of iodine-catalyzed telluration of indole derivatives

首先, I₂ 与二苯基二碲醚(2a)反应生成中间体 A, 后者进攻吲哚 1a 3-位生成中间体 B. 中间体 B 经去质子化得到目标产物 3a 和两分子 HI, HI 经 K₂S₂O₈ 和 DMSO 氧化生成 I₂, 从而使得反应有效进行.

2 结论

在 20 mol% K₂S₂O₈ 存在下, 20 mol% I₂ 催化吲哚和二芳基二碲醚反应, 以较高的产率获得预期的目标产物. 该反应具有反应条件温和、操作简便、原料廉价易

得、底物适用范围广等优点, 为 3-芳碲基吡啶的制备提供了高效的途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 INOVA-400 型仪器测定, 以 TMS 为内标; 质谱由 HP5989A 测定; 硅胶为青岛海洋化工厂产品。氧化剂间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)、过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵, 溶剂四氢呋喃(THF)、乙腈(CH_3CN)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、1,4-二氧六环(1,4-dioxane)、丙酮(acetone)和二甲基亚砜(DMSO), 吡啶衍生物均从北京伊诺凯有限公司购买, 原料二芳基二碲醚根据文献方法制备^[35]。

3.2 实验方法

将 0.5 mmol 吡啶衍生物和 0.25 mmol 二芳基二碲醚置于 10 mL Schlenk 反应管中, 加入 0.1 mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、0.1 mmol 碘单质和 2.0 mL DMSO, 反应混合液在 80 °C 下反应 12 h。反应结束后, 向反应混合液中加入 10 mL 水, 用乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥。去除溶剂, 经快速柱层析得 3-芳碲基吡啶化合物 **3a**~**3n**。

3-苯碲基吡啶(**3a**): 淡黄色固体, 产率 86%。m.p. 156~158 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.47 (s, 1H), 7.66 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.54~7.53 (m, 1H), 7.43~7.40 (m, 3H), 7.28~7.20 (m, 2H), 7.12~7.06 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.4, 135.6, 134.4, 132.4, 129.2, 126.7, 123.0, 122.2, 120.9, 116.5, 111.2, 81.1; MS (EI) m/z : 323.0; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NTe}$ 323.0247, found 323.0244。

5-甲基-3-苯碲基吡啶(**3b**): 淡黄色固体, 产率 84%。m.p. 162~164 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.40 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.41 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.15~7.07 (m, 4H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 135.8, 134.6, 134.2, 132.6, 130.4, 129.2, 126.6, 124.6, 121.7, 116.7, 110.9, 80.5, 21.5; MS (EI) m/z : 337.0; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NTe}$ 337.0418, found 337.0420。

7-甲基-3-苯碲基吡啶(**3c**): 淡黄色固体, 产率 88%。m.p. 160~162 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.48 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.51 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.12~7.06 (m, 5H), 2.53 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.0, 135.2, 134.4, 132.0, 129.2, 126.6, 123.4, 121.0, 120.4, 119.9, 116.5, 81.5, 16.6; MS (EI) m/z : 337.1; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NTe}$ 337.1326, found 337.1322。

5-甲氧基-3-苯碲基吡啶(**3d**): 淡黄色固体, 产率 86%。m.p. 166~167 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.45 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.41 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.15~7.07 (m, 4H), 7.92 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 155.2, 136.2, 134.2, 133.2, 131.3, 129.2, 126.6, 116.6, 113.4, 112.1, 103.5, 80.7, 55.9; MS (EI) m/z : 353.0; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOTe}$ 353.0185, found 353.0187。

5-氟-3-苯碲基吡啶(**3e**): 淡黄色固体, 产率 91%。m.p. 142~144 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.46 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.37~7.28 (m, 4H), 7.06~6.99 (m, 3H), 6.95~6.90 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 159.9, 157.6, 137.1, 134.5, 132.8, 129.3, 126.8, 116.1, 112.0, 111.9, 111.6, 111.3, 107.3, 107.1, 100.0; MS (EI) m/z : 341.0; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FNTe}$ 340.9957, found 340.9955。

5-氯-3-苯碲基吡啶(**3f**): 淡黄色固体, 产率 90%。m.p. 170~172 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.59 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.41 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.17~7.08 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.8, 134.8, 134.5, 133.8, 129.3, 126.9, 126.8, 123.4, 121.7, 116.1, 112.3, 80.7; MS (EI) m/z : 357.1; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNTe}$ 340.9957, found 340.9955。

5-溴-3-苯碲基吡啶(**3g**): 淡黄色固体, 产率 90%。m.p. 175~178 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.60 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.41~7.39 (m, 2H), 7.32~7.31 (m, 2H), 7.14~7.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.7, 135.1, 134.5, 134.4, 129.3, 126.9, 126.0, 124.8, 116.1, 114.4, 112.7, 80.6; MS (EI) m/z : 401.0; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrNTe}$ 340.9957, found 340.9955。

6-氯-3-苯碲基吡啶(**3h**): 淡黄色固体, 产率 89%。m.p. 173~174 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.44 (s, 1H), 7.56 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.42~7.40 (m, 3H), 7.17~7.08 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.6, 136.1, 134.5, 131.1, 129.3, 129.0, 126.8, 123.1, 121.7, 116.1, 111.1, 81.2; MS (EI) m/z : 357.2; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNTe}$ 356.9623, found 356.9625。

5-氰基-3-苯碲基吡啶(**3i**): 淡黄色固体, 产率 78%。m.p. 154~156 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.93 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.50~7.42 (m, 4H), 7.17~7.09 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 138.3, 137.4, 135.0, 132.5, 129.4, 127.9, 127.2, 125.9, 120.4, 115.4, 112.2, 104.1, 82.2; MS (EI) m/z : 348.3; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Te}$ 347.9954, found 347.9952。

5-硝基-3-苯碲基吡啶(**3j**): 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 182~184 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.42 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.10~8.08 (m, 2H), 7.70 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.16~7.14 (m, 3H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 142.0, 141.1, 140.7, 134.6, 132.4, 129.9, 127.3, 118.1, 117.9, 116.8, 113.2, 82.4; MS (EI) m/z : 368.0; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}$ 367.9867, found 367.5869.

2-甲基-3-苯碲基吡啶(**3k**): 淡黄色固体, 产率 79%. m.p. 160~162 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.28 (s, 1H), 7.56 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.34~7.28 (m, 3H), 7.20~7.13 (m, 2H), 7.11~7.02 (m, 3H), 2.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 143.4, 136.6, 134.0, 133.8, 129.2, 126.4, 122.2, 121.7, 120.7, 116.7, 110.4, 81.9, 15.5; MS (EI) m/z : 337.1; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NTe}$ 337.0125, found 337.0128.

3-苯碲基-2-吡啶甲酸乙酯(**3l**): 淡黄色固体, 产率 72%. m.p. 165~168 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.30 (s, 1H), 7.72 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.30~7.26 (m, 2H), 7.18~7.14 (m, 3H), 4.47~4.41 (m, 2H), 1.41 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 161.5, 137.8, 137.3, 132.5, 129.2, 129.1, 127.7, 125.9, 124.2, 120.9, 114.6, 112.0, 90.5, 61.5, 14.4; MS (EI) m/z : 395.0; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Te}$ 395.0216, found 395.0214.

N-甲基-3-苯碲基吡啶(**3m**): 淡黄色固体, 产率 86%. m.p. 162~165 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.66~7.64 (m, 1H), 7.42~7.36 (m, 4H), 7.31~7.27 (m, 1H), 7.22~7.20 (m, 1H), 7.11~7.06 (m, 3H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 134.0, 134.3, 133.3, 130.0, 129.1, 126.6, 123.8, 122.5, 122.3, 120.5, 116.8, 109.4, 33.1; MS (EI) m/z : 337.2; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NTe}$ 337.1165, found 337.1166.

3-(4-氯苯碲基)吡啶(**3n**): 淡黄色固体, 产率 92%. m.p. 172~174 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.56 (s, 1H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.32~7.27 (m, 3H), 7.22~7.18 (m, 1H), 7.03 (d, $J=7.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.4, 135.6, 135.6, 133.0, 132.2, 129.3, 123.1, 122.0, 121.1, 114.1, 111.2, 81.0; MS (EI) m/z : 357.1; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNTe}$ 356.9742, found 356.9746.

辅助材料(Supporting Information) 所有目标产物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-Journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Nogueira, C. W.; Zeni, A. G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2005**, *36*, 6255.
- [2] Popa, R. A.; Licarete, E.; Banciu, M.; Silvestru, A. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32* 4252.
- [3] Dembitsky, V. M.; Gloriozova, T. A.; Poroikov, V. V. *J. Appl. Pharm. Sci.* **2017**, *7*, 184.
- [4] Tian, Y.; Zhu, B.; Yang, W.; Jing, J.; Zhang, X. *Sens. Actuators, B Chem.* **2018**, *262*, 345.
- [5] Liao, L.; Guo, R.; Zhao, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *129*, 3201.
- [6] Sharma, S.; Pathare, R. S.; Maurya, A. K.; Gopal, K.; Roy, T. K.; Sawant, D. M.; Pardasani, R. T. *Org. Lett.* **2016**, *47*, 356.
- [7] Zeni, G.; Alves, D.; Pena, J. M.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *35*, 803.
- [8] Guo, R.; Huang, J.; Zhao, X. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 926.
- [9] Bhowmick, D.; Mughes, G. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 10262.
- [10] Jacob, C.; Giles, G. I.; Giles, N. M.; Sies, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4742.
- [11] Santoro, S.; Azeredo, J. B.; Nascimento, V.; Sancineto, L.; Braga, A. L.; Santi, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31521.
- [12] Młochowski, J.; Peczyńska-Czoch, W.; Pietka-Ottlik, M.; Wójtowicz-Młochowska, H. *Open Catal. J.* **2011**, *4*, 54.
- [13] Goyal, D.; Kaur, A.; Goyal, B. *Chem. Med. Chem.* **2018**, *13*, 1275.
- [14] Toze, F.; Listratova, A. V.; Voskressensky, L. G.; Chernikova, N. Y.; Lobanov, N. N.; Dorovatovskii, P. V. *Acta Crystallgr.* **2018**, *74*, 298.
- [15] Yan, J.; Hu, J.; An, B.; Huang, L.; Li, X. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *125*, 663.
- [16] Bariwal, J.; Voskressensky, L. G.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 3831.
- [17] More, K. N.; Hong, V. S.; Lee, A.; Park, J.; Kim, S.; Lee, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, *28*, 2513.
- [18] Wen, Z.; Xu, J.; Wang, Z.; Qi, H.; Xu, Q.; Bai, Z.; Zhang, Q.; K.; Wu, Y.; Zhang, W. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *90*, 184.
- [19] Qi, G.; Han, C.; Zuo, D.; Zhai, M. A.; Li, Z.; Qian, Z.; Zhai, Y.; Jiang, X.; Kai, B.; Wu, Y. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *87*, 306.
- [20] Samuel, V. B. M.; T.; Monaliza, D. C.; Gelson, S. R. F.; Diego, P. A.; Lucielli, S. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 1635.
- [21] Gandeepan, P.; Koeller, J.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2016**, *7*, 1030.
- [22] Vázquez-Céspedes, S.; Ferry, A.; Candish, L.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5772.
- [23] Equbal, S. D.; Lavekar, A. G.; Sinha, A. K. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6111.
- [24] Liu, Y.; Zhang, Y.; Hu, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35528.
- [25] Mukherjee, N.; Chatterjee, T.; Ranu, B. C. *J. Org. Chem.* **2014**, *45*, 11110.
- [26] Luo, D.; Wu, G.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4485.
- [27] Ferreira, N. L.; Azeredo, J. B.; Fiorentin, B. L.; Braga, A. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *46*, 5070.
- [28] Azeredo, J. B.; Godoi, M.; Martins, G. M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4125.
- [29] Chen, Y.; Cho, C. H.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 173.
- [30] Saba, S.; Rafique, J.; Franco, M. S.; Schneider, A. R.; Espíndola, L.; Silva, D. O.; Braga, A. L. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 880.
- [31] Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G.; Ferreira, J. T. B.; Dabdoub, V. B.; Marques, F. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7159.
- [32] Zeni, G.; Perin, G.; Cella, R.; Jacob, R. G.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A. *Synlett* **2002**, 975.
- [33] Liu, C.-R.; Ding, L.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2251.
- [34] Yi, S.; Li, M.; Mo, W.; Hu, X.; Hu, B.; Sun, N.; Jin, L.; Shen, Z. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1912.
- [35] Singh, D.; Deobald, A. M.; Camargo, L. R. S.; Tabarelli, G.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3288.

(Zhao, X.)